

---

# 中分子コレステリック液晶系フルカラー可逆記録材料の感熱記録特性

## Thermal Printing on a Rewritable Full-Color Recording Material of a Medium-Molecular-Weight Cholesteric Liquid Crystal

杉本 浩之\*      二村 恵朗\*      平野 成伸\*  
Hiroyuki SUGIMOTO      Shigeaki NIMURA      Shigenobu HIRANO

---

### 要 旨

中分子コレステリック液晶 (dicholesteryl 10,12-docosadiynedioate; DCDY) から成るフルカラー可逆記録材料のサーマルヘッド装置による多色画像の記録方式を検討した。フルカラー可逆記録材料に記録される色がDCDYの等方相からの冷却速度に依存することを見出し、サーマルヘッド装置による記録プロセスに適用した。サーマルヘッド装置内温度と記録エネルギーを制御することで、青色、緑色、橙色の多色画像が可逆的に記録出来ることを確認した。本研究により、上記材料のフルカラー可逆記録シートへの応用の可能性が初めて示された。

### ABSTRACT

A simple thermal printing process to fix iridescent color of a medium-molecular-weight cholesteric liquid crystal (dicholesteryl 10,12-docosadiynedioate; DCDY) is studied. The fixed color is found to vary depending upon the rate of cooling from the isotropic state to the fixed state and this phenomenon is applied to a novel thermal printing process. Blue, green and orange colors are recorded on a DCDY film reversibly by controlling both the inside temperature of the printer and the recording energy of the thermal head. This study has demonstrated the possibility of applications of DCDY to a full-color rewritable sheet for the first time.

---

\* 研究開発本部 中央研究所  
Research and Development Center  
Research and Development Group

## 1. 背景と目的

近年、パーソナルコンピュータの性能向上やネットワーク環境の普及によって、人を取り巻く電子情報量は飛躍的に増加している。その中で主に扱われる画像情報は高精細化とフルカラー化が進み、人と画像情報のインターフェイスである電子ディスプレイやハードコピープリンターの重要性がますます高まっている。CRTやLCDなどの電子ディスプレイは画像情報を瞬時に表示し、自在に書き換えることが可能であるが、表示画像の精細度、消費電力、携帯性などの点で更なる性能向上が望まれる。一方、電子写真やインクジェットなどのハードコピープリンターによる出力画像は、高精細、高コントラストで読みやすく、携帯性にも優れているが、書き換えが出来ないために、使用後の表示媒体は使い捨てとなってしまう場合が多い。

そこで最近、電子ディスプレイとハードコピーの中間的な特徴を持つ表示媒体、すなわち、紙の利便性を保持しながら画像情報(デジタル情報)を何回も表示/消去できる表示媒体である「デジタルペーパー」のコンセプトが提案され<sup>1)</sup>、各種の可逆記録材料や表示材料の研究が行なわれている<sup>2),3)</sup>。特に実用性の高さから熱エネルギーの制御で書き換えが可能な記録媒体の開発は盛んに行なわれており、例えば、高分子中に脂肪酸粒子を分散した複合膜の透明・白濁変化を利用したリライタブル記録媒体は、既に磁気カード用の表示媒体として広く使われている<sup>4)</sup>。さらに最近では、ロイコ染料/長鎖型顕色剤系の可逆発色現象を利用し、ハードコピーに近い白地に黒発色画像の形成が可能なリライタブル記録媒体も実用化されている<sup>5)</sup>。これらの表示媒体はいずれも原理的に単色表示であり現状では画像情報のカラー化には対応出来ていない。もちろんこれらのリライタブル記録媒体に対するフルカラー表示の試みは多数提案されているが、未だ実用化には至っていない。

1997年、玉置らは、室温で安定な種々のコレステリック液晶反射色を示す低分子液晶性化合物について報告している。彼等は、比較的分子量の大きいコレステリック液晶材料(以下、中分子コレステリック液晶と呼ぶ)の分子配列の可逆変化を利用することにより、従来の記録材料で

は困難であった「単一材料でフルカラーリライタブル記録」の可能性が開けることを示している<sup>6)</sup>。この時の玉置らの報告はガラス基板の試料とホットプレートを用いた原理確認の段階であったが、その後、ガラス基板試料に炭酸ガスレーザーを照射したヒートモード記録の可能性も確認されている<sup>7)</sup>。しかし、これとても高出力レーザーを用いることから、実用性という観点では課題が残っている。

本報では、中分子コレステリック液晶を用いたシート状の記録媒体を作製し、サーマルヘッドプリンターによるフルカラー可逆記録の可能性を検討することを目的とする。

## 2. フルカラー可逆記録の原理

### 2-1 コレステリック液晶の色

コレステリック液晶性化合物は液晶状態で干渉色を示す。この干渉色はFig.1に示すようならせん状の周期構造を有する分子配列による反射光に基づくものである。らせん周期がPの分子配列を有している場合、らせん軸に平行に入射された光のうち、波長 $\lambda$  ( $\lambda = nP$ , ここでnは液晶の平均屈折率)を中心としたスペクトル幅 $\Delta\lambda$  ( $\Delta\lambda = P\Delta n$ , ここで $\Delta n$ は屈折率の異方性)の光のみが選択的に反射され、その他の波長域の光は透過する。ただ、コレステリック液晶による反射は、らせん構造に由来しているために単純な回折格子と比べてより複雑で、左巻きコレステリック液晶では左円偏光のみが反射され、右円偏光はそのまま透過する。右巻きのコレステリック液晶ではその逆である。

一般には温度の上昇でPが小さくなり(Fig.1では半周期P/2の変化を図示した)、反射される光の波長は短くなる。また、入射される光が入射角 $\theta$ を有している場合には $P\cos\theta = \lambda/n$ のBraggの反射条件を満足する波長の光が選択的に反射される。したがって、温度が一定であっても角度を付けて観察すると、より短波長の色が観察される。

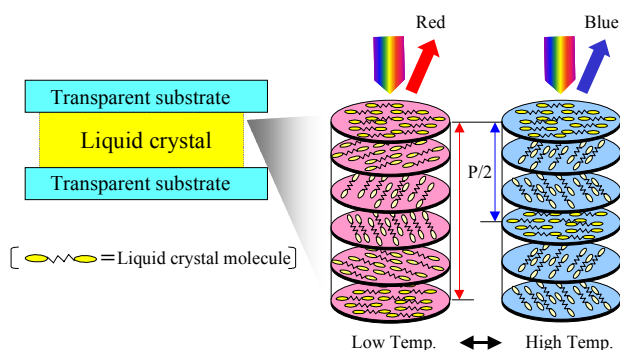


Fig.1 Molecular ordering and optical property of a cholesteric liquid crystal. A half pitch of the twisted helical structure ( $P/2$ ) varies with temperature.

## 2-2 選択反射色の固定化

コレステリック液晶の色をカラー画像記録へ応用するためには、らせん周期が部分的に異なる状態で分子配列を固定する必要がある。しかし、これまで知られていた低分子コレステリック液晶のらせん周期は温度などの外部環境によって変化し、かつ流動性があるためにカラー画像を固定することは実用上困難であった。一方、高分子コレステリック液晶では、らせん状の分子配列を固定することは可能である<sup>8)</sup>。しかし、らせん構造が平衡状態に達するまでに数時間を要し、部分的に異なる色の画像を固定することは困難であった。

本研究で用いた中分子コレステリック液晶は、二つのコレステリル基を有する比較的分子量の大きな化合物(但し、高分子ではない)であり、液晶状態での適度な流動性と、固体状態でのらせん状分子配列の適度な安定性を有しており、透明基板間に挟まれた薄膜固体状態で可視域内の任意の色に可逆的に固定することが出来る。

Fig.2に中分子コレステリック液晶によるフルカラー可逆記録プロセスの概略図を示す。Fig.3に示した化合物Dicholesteryl 10,12-docosadienedioate(DCDY)は再結晶後白色粉末として得られ、120℃以上に加熱すると等方相となる。等方相に溶解したDCDYをガラス基板間に挟んで薄膜状態とし、等方相から冷却すると87-115℃の温度範囲でコレステリック液晶相になる。この温度範囲から室温以下まで急冷すると、ガラス状に固化してコレステリック相の干渉色(以下、選択反射色と呼ぶ)を示す状態が固定される。選択反射色を示す固体物質は、コレステリック

液晶相でのらせん状分子配列を保ったガラス状態(以下、コレステリックガラスと呼ぶ)であり、その色は室温下で数年以上安定である。コレステリック液晶相では試料の裏面側に黒色の光吸収層を設けていると、選択反射色は高温側の青色から低温側の赤色まで連続的に変化し、冷却を開始する温度を変化させることで固定される選択反射色も連続的に青色から赤色まで変化する。

他方、コレステリック液晶相から徐冷(Slow cooling)していくと結晶相になる。また、コレステリックガラスを約90℃以上に加熱(Heat)しても結晶相となり、選択反射色は消える。結晶相では光散乱により白濁状態となっているが、結晶層の厚さが薄い場合には光吸収層の黒色が観察されることになる。結晶相を再び等方相まで加熱し、別のコレステリック液晶温度から急冷することで、別の選択反射色を固定することが可能である。

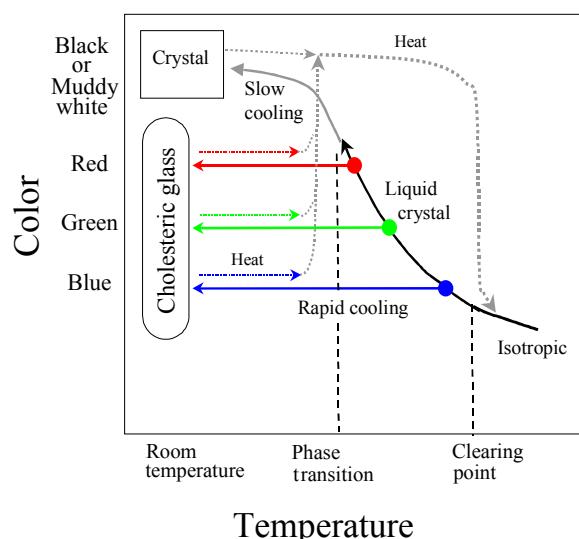


Fig.2 Schematic diagram of a full-color recording process.

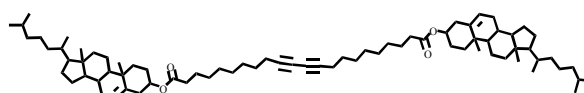


Fig.3 Dicholesteryl 10,12-docosadienedioate

以上の記録プロセスは、等方相からコレステリック液晶相への第一の冷却操作と、コレステリック液晶相から急冷する第二の冷却操作からなるため、ここでは二段階冷却法と呼ぶ。一般的な発熱体構造のサーマルヘッドに

よる記録を考えた場合、二段階冷却法のように冷却過程を制御することは困難であると考えられる。我々は、等方相から室温程度まで一気に冷却する一段階冷却法による選択反射色の固定化の可能性に着目した。

## 3. 実験

### 3-1 材料および試料の作製

記録材料としてDCDYを用いて、以下の三種類の記録媒体を作製した。DCDYは文献6)に従い合成した。

#### (1) 記録媒体A (ガラス基板試料)

基板として、大きさ24mm×18mm、厚さ0.13mmのカバーガラスを用いた。二枚のガラス基板間にDCDY結晶を適量挟み、130℃に加熱したホットプレート上で十分に熔融させた。熔融状態で適当な圧力を加えることで約10μmの厚さのDCDY層を形成した。その後、徐々に冷却してDCDY層を結晶化させ、白濁化した記録媒体Aを得た。

#### (2) 記録媒体B (フィルム基板+フィルム保護層)

フィルム基板として裏面に黒色塗料を有した厚さ75μmのポリエーテルイミドフィルム(住友ベークライト製スミライト®FS1401)を用い、表面保護フィルムとして厚さ25μmのポリエーテルイミドフィルム(住友ベークライト製スミライト®FS1400)を用いた。これらのフィルムは耐熱性と透明性に優れている。基板サイズは8cm角程度とした。フィルム基板上と表面保護フィルムの間にDCDY結晶を適量挟み、130℃に加熱したホットプレート上で十分に熔融させた。さらに、130℃に加熱した対向ホットプレートをのせて1kg/cm<sup>2</sup>の圧力で均一に加圧して約10μmの厚さのDCDY層を形成した。その後、徐々に冷却してDCDY層を結晶化させた。結晶化によりDCDY層は半透明化するため、光吸収層の黒色が下地色として見える初期状態の記録媒体Bを得た。

#### (3) 記録媒体C (フィルム基板+薄膜保護層)

表面保護層として紫外線硬化樹脂を用いる場合、上記の記録媒体Bを作製した後、表面保護フィルムを剥がしてDCDY結晶層を露出させ、その上に紫外線硬化樹脂を約2μmの厚さになるように塗布・乾燥して初期状態の記録媒体Cを得た。

## 3-2 測定

### 3-2-1 記録時の冷却速度の測定

ホットプレート上で記録媒体Aを130～200℃に加熱してDCDY層を等方相とした後、記録媒体を冷却基板(銅板、ガラス板、プラスチック、アルミ板)上に素早く乗せて急冷操作を行った。冷却基板の温度は銅板以外は室温(約25℃)とし、銅板の場合には-40～25℃の冷媒(水、エタノール等)により冷却し、冷却速度を変化させた。

この過程をInframetrics製赤外線カメラ760(温度レンジ100K、放射率0.95)を用い、1秒間に約33コマで撮影する事で記録媒体の冷却過程の温度変化を可視化した。撮影した画像をコマ送りで再生することによりそれぞれの冷却基板で冷却した際の冷却速度を決定した。実際には、冷却速度は一定ではなく、温度の低下に伴い遅くなって行くが、本実験では液晶相となる約120～80℃付近の測定結果のみを使用し冷却速度を決定した。固定後の選択反射色は、記録媒体Aを黒色平面上に乗せて目視により判定し、青色、緑色、赤色の3色に大別した。

### 3-2-2 サーマルヘッドプリンターと記録条件

記録媒体BおよびCの印字実験には、二種類のサーマルヘッドプリンターを用いた。記録エネルギーと実験環境温度をそれぞれ制御して印字テストを行なった。10～30℃に設定した環境試験室内で印字装置全体の温度を制御することにより、サーマルヘッド近傍(記録媒体が発熱部を通過した後に接触する部分)や記録媒体自体の温度が変化し、DCDY層の冷却速度が変化することが期待される。以下にプリンターの概要を記す。

#### (1) プリンターA

富士写真フィルム製TA方式プリンターNC-3D改造機  
ドット密度 140dpi、記録速度 5mm/sec

#### (2) プリンターB

専用実験機(リコー創造開発株式会社製)  
京セラ製サーマルヘッド KDE-57-12MGL1使用  
ドット密度 300dpi、発熱体抵抗値1710Ω  
記録速度 5mm/sec

### 3-2-3 印字画像の評価

5mm角の四角パターンと細線を含む文字画像を印字した。記録される色はコレステリックガラスによる選択反射色であるため、色に視野角依存性があるが、本報では印刷物の色測定に用いられるX-Rite製分光測色濃度計938(垂直照明45度環受光, D50光源, 2° 視野)を用いて、反射スペクトルを測定した。

また、CCD顕微鏡カメラ(キーエンス製ハイパーマイクロスコプVH-6110)を用いて画像を拡大観察し、記録された線幅を測定した。印字サンプルの写真は、記録媒体をスキャナー上に乗せて直接画像データを取り込むことにより作成した。

## 4. 結果と考察

### 4-1 一段階冷却による記録特性

急冷速度と固定後の選択反射色の関係をFig.4に示す。横軸は目視判定により3つに大別した色、縦軸は冷却速度を表す。急冷操作の誤差や温度変化測定の時間分解能の影響によって決定した速度には大きなバラツキが生じているが、冷却速度が大きくなる程、短波長側の色が固定化される傾向がある。したがって、等方相からの急冷速度をコントロールすることで、二段階の冷却過程を経ること無しに、RGB三原色を記録できる可能性が示された。但し、青色を記録するためには、非常に大きな冷却速度が要求されるため、実際のプリンターでの急冷条件の実現が大きな課題となる。

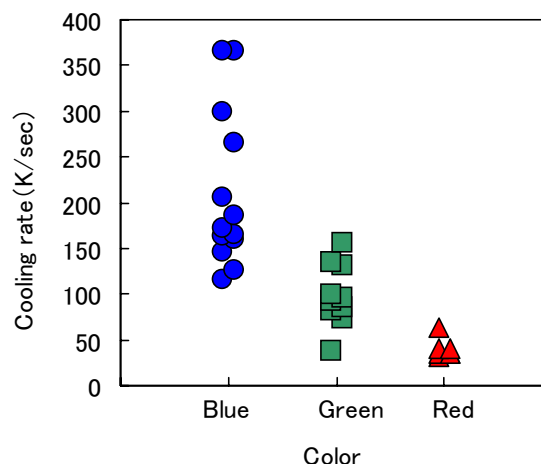


Fig.4 Relationship between cooling rate and fixed colors.

### 4-2 フィルム状記録媒体の感熱記録特性

#### 4-2-1 記録エネルギーと冷却条件の効果

シート状の記録媒体BとプリンターAを用い、記録エネルギーに対する印字画像の色変化を調べた。実験環境温度が20℃時の反射スペクトルをFig.5に示す。横軸は反射光の波長、縦軸は反射率を表す。約30mJ/mm<sup>2</sup>以下の記録エネルギーでは印字できなかった。これはDCDY層の温度が等方相の温度まで到達してないためと考えられる。記録エネルギーを45mJ/mm<sup>2</sup>まで増加させると550～600nmの間に反射率のピークを持つ黄緑色が印字された。更に記録エネルギーを80～115mJ/mm<sup>2</sup>まで増加させると、650nm付近に反射率のピークを持つ橙色が印字された。上記の実験条件では青色を記録することが出来ないことが分かった。

次に、加熱後の冷却速度を大きくする目的で、実験装置全体の温度を低温に設定して、同様な実験を行なった。実験環境温度が10℃時の反射スペクトルをFig.6に示す。記録エネルギーが45mJ/mm<sup>2</sup>でも400nm付近に反射率のピークを持つ青色が印字された。更に記録エネルギーを増加させると80mJ/mm<sup>2</sup>で黄緑色が、115mJ/mm<sup>2</sup>で橙色が印字された。

記録媒体BとプリンターAの組み合わせでは、実験装置全体を10℃程度まで冷却することで、RGB三原色に近い多色画像を記録できることが分かった。但し、いずれの記

緑色も反射スペクトルの形状はブロードであり、スペクトル半値幅 $\Delta\lambda$ は200~300nm程度であった。また、目視ではやや白濁したメタリック色であり、色純度の向上が大きな課題であることが分かった。

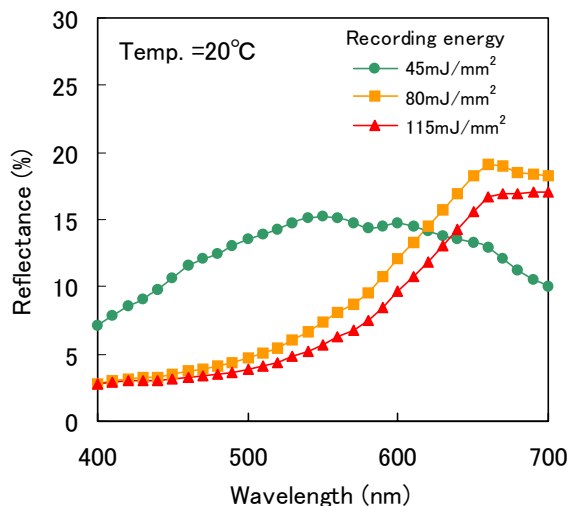


Fig.5 Reflection spectra of images recorded by the three different recording energy at an environmental temperature of 20°C.

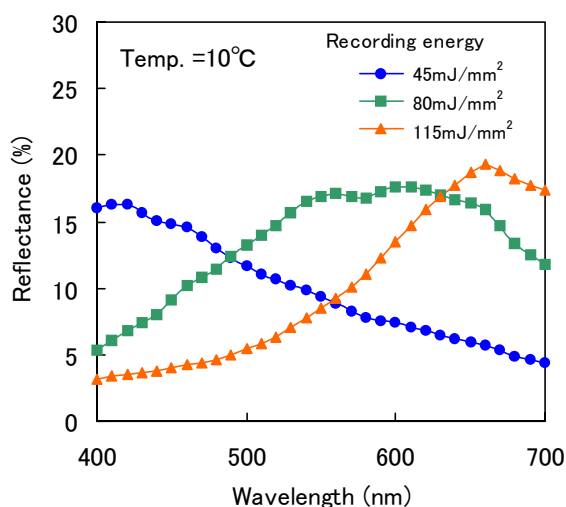


Fig.6 Reflection spectra of images recorded by the three different recording energy at an environmental temperature of 10°C.

上記の結果を反射スペクトルのピーク波長の変化で整理した結果をFig.7に示す。実験環境温度が低温になる程、より短波長の色が記録できるようになり、記録エネルギーの変化に対する反射色の変化幅が大きくなる傾向がある。この結果から、本実験の構成では、以下の二つの

方法でサーマルヘッド印字装置による多色記録が実現出来ることが分かった。

- A. 実験環境温度を一定にして、記録エネルギーの制御で色を変える方法A(Fig.7の矢印Aの変化に対応)。この方法では装置内部や記録媒体自体の温度は各色で共通なので、1回のサーマルヘッド通過で多色記録が可能になる。
- B. 記録エネルギーを一定にして、装置と記録媒体の温度制御で色を変える方法B(Fig.7の矢印Bの変化に対応)。この方法では装置内部や記録媒体の温度を色毎に制御する必要があるため、1回のサーマルヘッド通過では単色しか記録出来ない。冷却条件を変えた複数回のサーマルヘッド通過が必要である。

次に、細線画像を種々の記録条件で印字した時の線幅の比較をFig.8に示す。縦軸はサーマルヘッドの発熱素子1ドット分の加熱部(幅0.16mm)で記録媒体の搬送方向に細線を印字した時の線幅の実測値を示す。方法Aでは長波長の色を記録すると、線幅が太くなる傾向がある。Fig.8の矢印Aの変化に対応した多色画像の写真をFig.9に示す。一方、方法Bでは記録色を変化させても線幅の変化は比較的小さい。Fig.8の矢印Bの変化に対応した多色画像の写真をFig.10に示す。

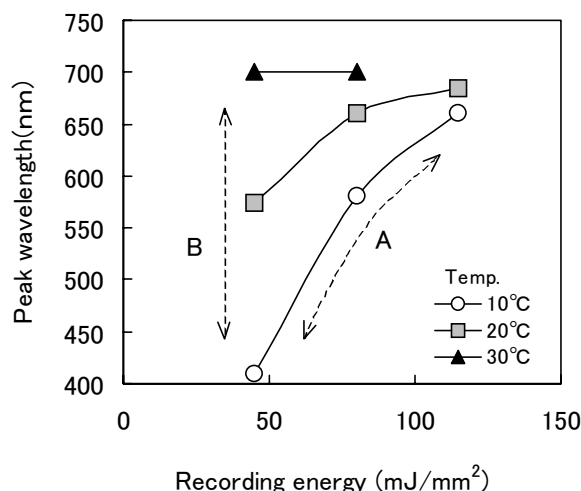


Fig.7 Peak wavelength varies as a function of recording energy at three different environmental temperatures. The arrows A and B represent the procedures A and B, respectively.



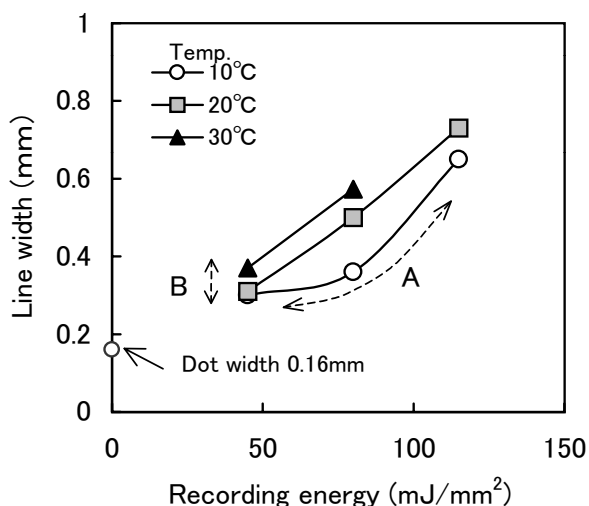


Fig.8 Line width varies as a function of recording energy at three different environmental temperatures. The arrows A and B represent the procedures A and B, respectively.

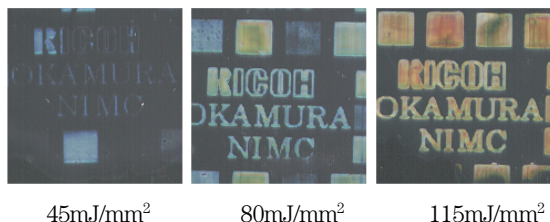


Fig.9 Images recorded by the procedure A.

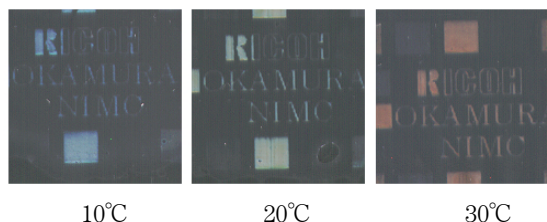


Fig.10 Images recorded by the procedure B.

サーマルヘッドによるDCDY層の加熱/冷却過程のイメージ図をFig.11に示す。縦軸はDCDY層の温度、横軸は時間を表す。サーマルヘッドによる数十msec程度の加熱操作後、数sec程度で温度が安定するまでを示している。記録色を決める冷却速度は、記録エネルギーの大小による加熱温度と装置内温度の高低による冷却温度(冷却過程中的の周囲の温度)との組み合わせで決まると考えられる。Fig.11では、数百℃程度の加熱温度としてTh<sup>1</sup>~Th<sup>3</sup>の三段階、数十℃程度の冷却温度としてTc<sup>1</sup>とTc<sup>2</sup>の二段階の場合を示している。実験結果では、10℃環境下で

115mJ/mm<sup>2</sup>の記録をした場合(図中Th<sup>3</sup>からTc<sup>1</sup>)と、20℃環境下で80mJ/mm<sup>2</sup>の記録をした場合(図中Th<sup>2</sup>からTc<sup>2</sup>)の記録色はほぼ同じ橙色になっている。これは、Fig.11中の赤実線と赤破線の初期の傾きが同じためと考えられる。この時の冷却速度はFig.1の結果から50℃/sec程度と推測される。しかし、冷却速度は同じでも、記録エネルギーが大きいほど周辺部への熱拡散の範囲が広くなり、線幅が太くなる(Bold Line)と考えられる。

10℃環境下で45mJ/mm<sup>2</sup>の記録をした場合(図中Th<sup>1</sup>からTc<sup>1</sup>)、青点線のように初期の傾きが大きく周辺部への熱拡散範囲が狭いため、青色の細線(Fine line)が記録できたと考えられる。この時の冷却速度はFig.1の結果から数百℃/sec程度と推測される。

以上の結果から、サーマルヘッド記録プロセスにおいても冷却速度によって記録色が変わる一段階冷却法が成り立っていると考えられる。また、多色記録と高解像度を両立するためには、色による線幅変化が少ない方法Bの方が有利である。方法Bを装置化するためには、冷却条件を変えた複数回のサーマルヘッド通過を行なう必要がある。したがって、サーマルヘッドの配置として1ヘッド3パス方式か、3ヘッドタンデム方式のプリンター構成が最適である。

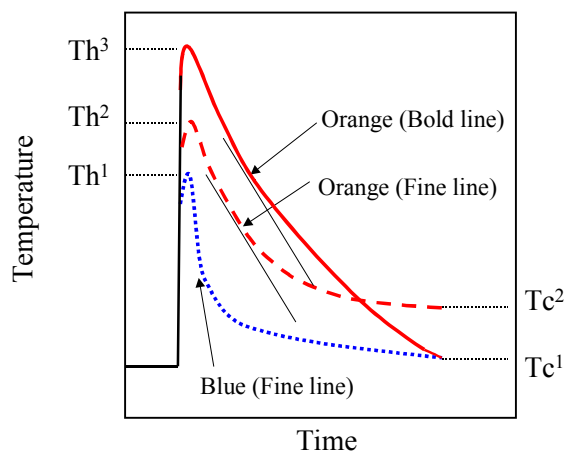


Fig.11 Temperature change of the DCDY layers as a function of time after the heat pulses.

#### 4-2-2 サーマルヘッド駆動条件の影響

サーマルヘッドの駆動条件の影響について検討した。記録エネルギーを単純モデル化すると以下の式によって

表される。

$$E = P \times D \times T = (V^2 / R) \times D \times T$$

E : 記録エネルギー(J/mm<sup>2</sup>)

P : 印加電力(W/dot)

V : 印加電圧(V)

R : 発熱体抵抗値(Ω)

D : ドット密度(dot/mm<sup>2</sup>)

T : 印加パルス時間(sec)

このうち発熱体抵抗値とドット密度はサーマルヘッドの固有値なので、記録エネルギーは印加電圧または印加パルス時間によって制御される。Fig.12に印加電圧のパルス波形(矩形波)と、その結果生じる記録層の加熱/冷却プロフィール(ノコギリ状波)のイメージを示す。記録エネルギーが同じ場合でも、上段[1]のように高い印加電圧と短パルス時間で一気に加熱する条件と下段[2]のように低い印加電圧と長パルス時間で加熱する条件では、DCDY層の加熱/冷却プロフィールが変化し、記録色を制御できる可能性がある。

そこで、加熱条件を任意に設定できるプリンターBを用い、サーマルヘッドの印加電圧と印加パルス時間の組み合わせが、記録画像に及ぼす影響を確認した。

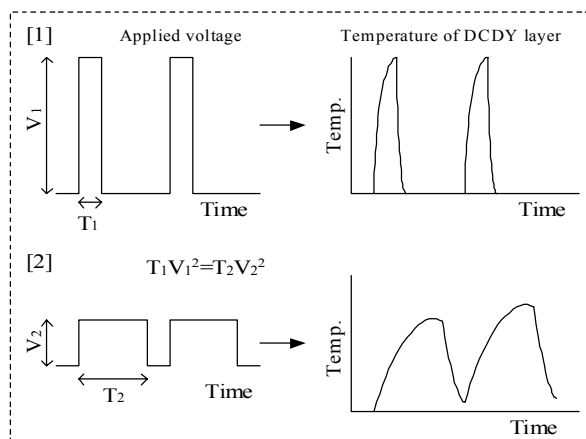


Fig.12 The image of relationship between the applied voltage and the temperature change of DCDY layer.

ここでは、表面保護層が薄い記録媒体Cを用い、実験環境温度は約20℃に設定した。印加電圧を12Vに固定し印加パルス時間を変化させた場合、印加電圧を20Vに固定し印加パルス時間を変化させた場合および印加パルス時間を5msecに固定し印加電圧を変化させた場合の記録エネルギーと選択反射色のピーク波長との関係をFig.13に示す。

ここでも記録色はやや白濁したメタリック色となり、反射スペクトルの形状はFig.6と同様にブロードであった。記録エネルギーが同じであれば、印加電圧と印加パルス時間の組合わせに依らず、選択反射色のピーク波長に大きな違いは見られなかった。これは、印加パルス時間が記録層の温度変化が起こる時間スケールよりも充分に短いために、冷却速度が印加エネルギー律速になっているためと考えられる。

ここでは、20℃の条件下でも青色を記録することが出来た。これは表面保護層の薄膜化により、試料表面側への熱伝導効率が上がって、急冷条件が実現し易くなったためと推測される。

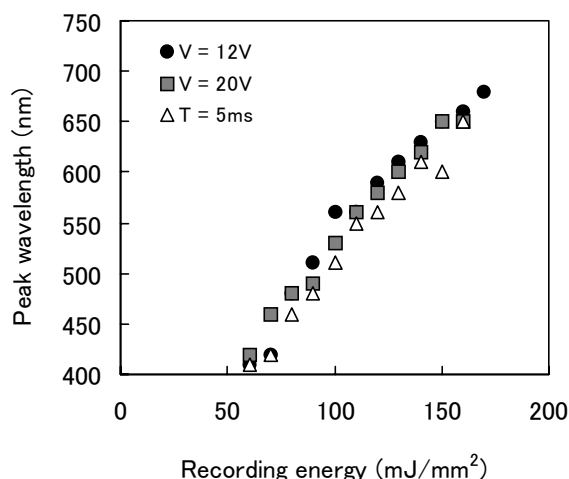


Fig.13 Relationship between recording energy and peak wavelength of the reflection spectra under the various recording conditions.

#### 4-3 繰返し印字性

記録媒体BとCでは、既に記録された画像に別な色の画像を重ねて印字することが可能である。プリンターによる初期化動作は実現していないが、記録媒体をホットプレート上で120℃以上に加熱してから徐冷すると、残像の無い初期状態に戻すことが出来た。しかし、記録/消去動作を数回繰り返すと、DCDY層に記録画像に対応した厚さムラが発生した。これは、記録時にDCDY層が等方相の液体状態となり、流動が生じたためと考えられる。特に、記録媒体Cのように表面保護層が薄い場合は、DCDY層の厚さムラの発生によって保護層の割れや剥がれが発生し



た。したがって、DCDY層の膜厚保持のためにスペーサ部材が必要であることが明らかとなった。

#### 4-4 コレステリックガラスの青色化現象

これまでの検討で、青色を記録するためには加熱後の急冷速度を大きくすることが必要であり、1)実験装置系を10℃程度の低温に制御する、2)表面保護層を薄くして表面側への放熱を早める、の2つの方法で実現可能であることを示した。しかし、1)では冷却機構が必要であるし、2)では繰返し耐久性の向上に課題がある。そこで、比較的繰返し性に優れる記録媒体Bを用いて常温下でも青色が記録できる方法を探索した。

その結果、大きな冷却速度を必要とせずに青色のコレステリックガラスが得られる色変換現象を見出した。この色変換現象を利用した多色画像の例をFig.14に示す。記録媒体BとプリンターAを用い、約20℃下で80mJ/mm<sup>2</sup>と115mJ/mm<sup>2</sup>の記録エネルギーで緑色と橙色から成る二色画像を記録した。記録後、数分以内に一部の橙色画像に対して約15mJ/mm<sup>2</sup>程度の比較的低い記録エネルギーで重ね印字したところ、その部分の橙色が青色に変化した。この時のDCDY層の加熱温度は50℃程度と予測される。加熱せずにサーマルヘッドの押圧力のみを加えた緑色や橙色の部分では変化が起こらなかった。また、押圧力を加えずにホットプレート上で約50℃まで加熱しても色変化は起こらなかった。したがって、この色変換現象には適度な加熱と押圧力が必要であると考えられる。

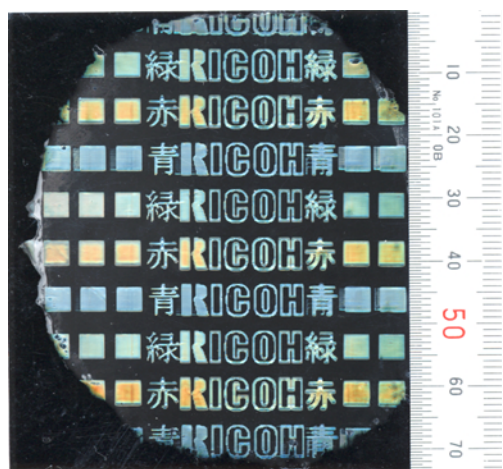


Fig.14 The printing image obtained by the color conversion method. Blue color can be produced from orange color by heat and pressure.

次に、押圧力の効果を調べた。サーマルヘッドの加圧スプリングの強度を調整して押圧力を変化させると、ヘッドと記録媒体の接触状態の変化に応じて加熱温度も変化してしまう。そこで、押圧力の変化に対して加熱温度がほぼ一定になるように記録エネルギーを調整した。加熱温度の大小は一般的な感熱記録紙の発色濃度から判定した。押圧力の定量的な値は測定できていないが、押圧力の変化に対する反射スペクトルの変化をFig.15に示す。橙色画像を加熱しながら押圧力を増加させていくと、反射色が短波長側にシフトしていく。但し、押圧力が小さい場合には、色ムラが発生した。色ムラの原因は、記録媒体の厚さムラなどに起因する加圧力のムラによるものと考えられる。押圧力が大きな場合、比較的均一な青色が得られた。色変換による青色と急冷により直接記録した青色(Fig.6)はほぼ同様な反射スペクトルを示した。押圧力を均一に制御できれば、押圧力の大小によっても記録色を制御出来る可能性が明らかとなった。

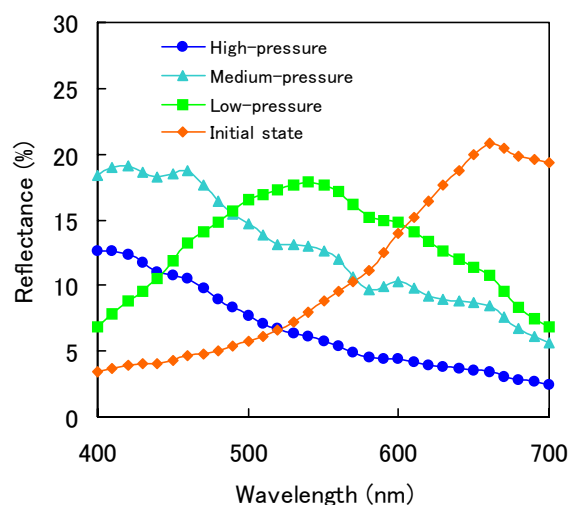


Fig.15 The reflection spectra obtained by applying various pressures. The pressures were applied at the same temperature.

また、過去に赤色を記録しておいた記録媒体は、青色化しないことが判明した。コレスリテックガラス相を記録(固定化)してから色変換操作を行うまでの時間と放置環境の影響について検討した。その結果、1)記録後、20℃程度の放置環境下では50時間程度まで青色化が起こるが、2)27℃程度の放置環境下では15分間程度までしか青色化が起こらなかった。このような僅かな保存温度の

違いが、コレスリテックガラス相の青色化現象の発生に大きく影響していることが分かった。このメカニズムは明らかではないが、固定化直後のコレステリックガラス相は分子配列が比較的不安定な「準安定状態」にあり、適度な加熱と膜厚方向への押圧力によって分子層の間隔が短くなり、らせんピッチが短くなるのではないかと推測される。この「準安定化状態」は温度が低いほど長期間に渡って保存され、温度が高いほど分子の再配列による「緩和」が起こり易くなり早期に「安定化状態」に達するのではないかと推測される。

## 5. 成果

中分子コレステリック液晶系フルカラー可逆記録材料を用いてフィルム試料を作成し、サーマルヘッドプリンターによる感熱記録特性を調べた。その結果、サーマルヘッド加熱による一段階的な冷却過程でも、等方相からの冷却速度の制御によってコレステリックガラスの選択反射色による多色記録が可能であることが明らかとなった。また、実用化に向けた記録媒体の課題とプリンターの最適構成に関する知見を得た。さらに、コレステリックガラスの色変換現象を見出すことが出来た。

本研究により、上記材料のフルカラー可逆記録シートへの応用の可能性が初めて示された。

## 6. 今後の展開

今後の課題として、記録画像の色純度向上および繰り返し耐久性向上を目指した媒体構成の検討が必要である。さらに、伝熱シミュレーションによる記録プロセスの解析や、青色化現象のメカニズム解明も重要である。応用面ではメタリックな色調などの選択反射色の特徴を活かしたアプリケーションの開発と早期実用化を目指す。

## 謝辞

本研究は、通産省工業技術院物質工学工業技術研究所および岡村製油株式会社との共同研究契約に基づき実施したものであり、多大なるご指導とご協力を頂いた物質

工学工業技術研究所 玉置信之博士並びに松田宏雄博士、岡村製油株式会社 木田吉重博士に感謝いたします。また、記録媒体の作製にご協力頂いた化成品技術研究所第13研究開発室の方々に感謝いたします。

(2000年春季 第47回応用物理学会にて一部発表。)

## 参考文献

- 1) 塩田：デジタルペーパー，電子写真学会1997年度第3回研究会予稿集，(1998) pp.26-30.
- 2) 北村：エレクトロニックイメージング，電子写真学会1997年度第3回研究会予稿集，(1998) pp.31-36.
- 3) 面谷：ディジタルペーパーのコンセプトと動向，日本画像学会誌，38, 2 (1999) pp.29-35.
- 4) 堀田：高分子/長鎖低分子分散型リライタブル熱記録媒体，化学と工業，50, 7 (1997) pp.1001-1003.
- 5) 古屋 他：発色型リライタブル感熱記録媒体の発色・消色特性，リコーテクニカルレポートNo.25，(1999) pp.6-14.
- 6) N. Tamaoki et al. : Rewritable Full-Color Recording on a Thin Solid Film of a Cholesteric Low-Molecular-Weight Compound, Adv. Mater., 9, 14 (1997) pp.1102-1104.
- 7) N. Tamaoki, T. Terai and H. Matuda : Laser Recording on a Solid Cholesteric Glass of a Medium-Molecular-Weight Compound, J. J. Appl. Phys., 37, 11 (1998) pp.6113-6114.
- 8) J. Watanabe et al. : Thermotropic Polypeptides. 6. On Cholesteric Mesophase with Grandjean Texture and its Solidification, Mol. Cryst. Liq. Cryst., 164 (1988) pp.135-143.

注1) 住友ベークライト製スミライトは、住友ベークライト株式会社の登録商標です。